

УДК 621.793.6:621.365.52

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА
МЕТОДОМ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ**

И.О. Акимченко, Г.Е. Дубиненко, В.И. Ли

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. С.И. Твердохлебов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: akimchenko.igor@gmail.com

**SURFACE MODIFICATION OF PRODUCTS BASED ON POLYESTER ETHERKETONE BY HIGH
FREQUENCY MAGNETRON SPUTTERING**

I.O. Akimchenko, G.E. Dubinenko, V.I. Li

Scientific Supervisor: Associate Professor PhD. S.I. Tverdokhlebov

National research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: akimchenko.igor@gmail.com

Abstract. Calcium phosphate coatings were formed on the surface of glass-fiber-reinforced PEEK by RF-magnetron sputtering to improve the bioactive properties. SEM and AES were carried out to study the morphology and chemical composition of the coatings. The thickness of the coatings was evaluated on a cross-section of the samples using TEM and it was up to 140 ± 10 nm. The AES results showed that coatings contain Ca and P with a Ca/P ratio of 2.27.

Введение. Полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) и наполненные угле- и стекловолокном композиты на его основе обладают высокими эксплуатационными характеристиками: низким удельным весом, хорошими механическими и биосовместимыми свойствами, прозрачностью при рентгеновской визуализации и магнитно-резонансной томографии, поэтому могут использоваться вместо металлов для изготовления ортопедических имплантатах [1]. Кроме того, у материалов на основе ПЭЭК есть большой потенциал для изготовления персонализированных имплантатов с помощью аддитивных технологий, а именно 3D-печати [2, 3].

Основным ограничением ПЭЭК для применения при остеосинтезе является его биоинертность. Следовательно, задача функционализации поверхности с целью улучшения osteoconductive свойств имплантатов на основе ПЭЭК является актуальной. Один из подходов к решению этой проблемы – это модифицировать поверхность и объем ПЭЭК биоактивными материалами на основе фосфатов кальция (CaP), например, гидроксиапатитом (ГАП, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). ГАП по химическому составу соответствует неорганической фазе кости, поэтому обладает биоактивными и osteoconductive свойствами, может образовывать прямую химическую связь с человеческой костью [4] и широко применяется для регенерации костной ткани [5, 6].

Существует несколько технологий нанесения биоактивных покрытий [7]. Для модифицирования поверхности полимерных материалов биомедицинского применения перспективным является метод высокочастотного (ВЧ) магнетронного распыления ГАП мишени, который обеспечивает возможность формирования покрытий с требуемыми свойствами [8]. Ранее нами этот метод был применен для

формирования биоактивных покрытий на образцы из полиимида, в работе [9] тонкие кальций-фосфатные покрытия формировались методом ВЧ магнетронного распыления на поверхность ПЭЭК. Целью работы было формирование биоактивного покрытия на поверхности композитного материала на основе ПЭЭК, армированного стекловолокном (ПЭЭК-СВ).

Материалы и методы исследования. В качестве исходного материала использовался гранулят ПЭЭК, наполненный стекловолокном (30%). Образцы – пластины толщиной 3 мм были изготовлены в Научно-производственной лаборатории "Современные производственные технологии" ТПУ на 3D-принтере композиционных полимерных материалов [10]. Поверхность образцов механически полировалась с помощью абразивной бумаги зернистостью Р 2000 и очищалась в изопропиловом спирте.

Нанесение покрытий осуществлялось методом ВЧ магнетронного распыления прессованной мишени из гидроксиапатита (ГАП) в атмосфере аргона на установке «Катод-1М». Покрытия формировались в течение 1, 3 и 6 часов при рабочей удельной мощности равной $4,7 \text{ Вт/см}^2$ и рабочем давлении 0,5 Па. Исследования морфологии поверхности проводились с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL JCM-6000 (JEOL, Япония). Толщина покрытия оценивалась на поперечном срезе образцов с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100 (Tokyo Boeki Ltd., Япония). Анализ элементного состава проводился с помощью атомно-эмиссионного спектрометра iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific, Великобритания).

Результаты и их обсуждение. На поверхности образцов ПЭЭК-СВ (рис. 1, а) присутствуют включения волокон стекла, поперечный размер которых составляет $13,6 \pm 0,9 \text{ мкм}$.

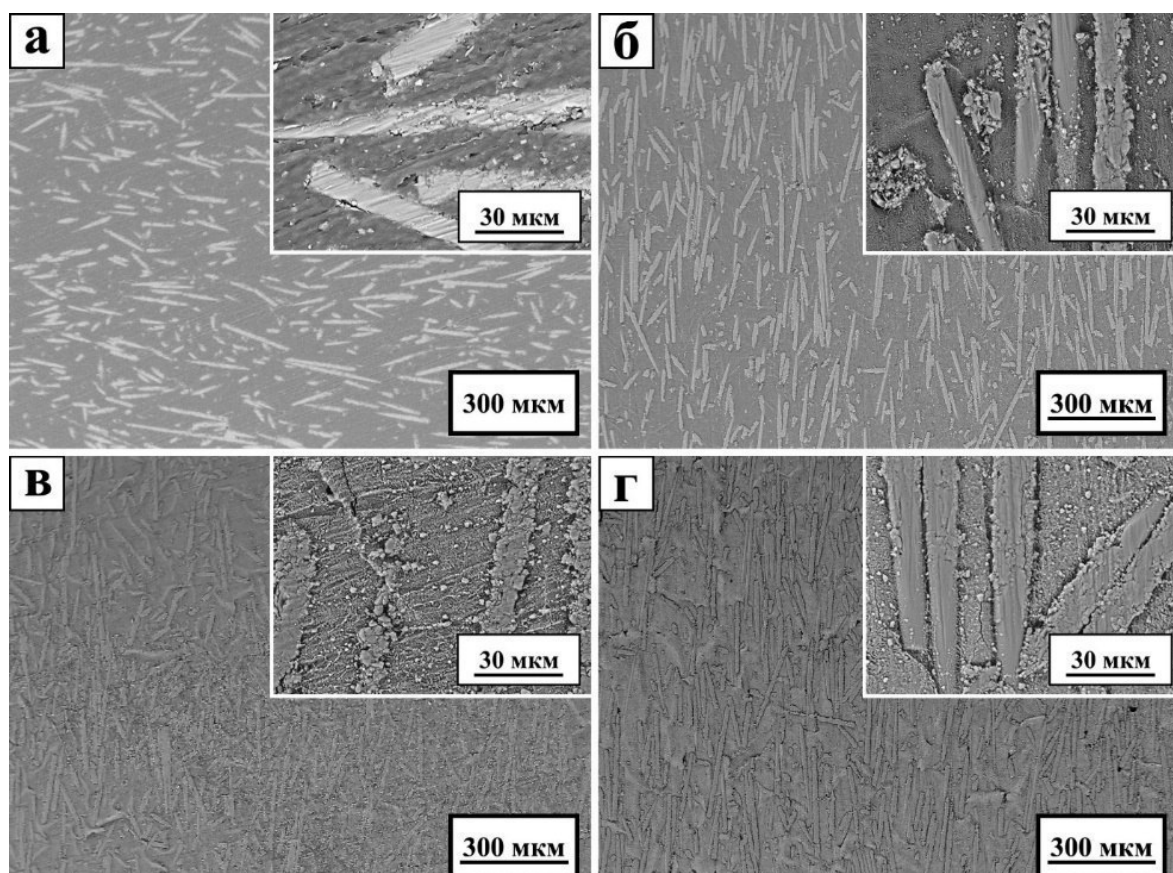


Рис. 1. Морфология поверхности образцов ПЭЭК-СВ: а – исходный образец, покрытия, сформированные при удельной мощности – $4,7 \text{ Вт/см}^2$ в течение: б – 1 ч., в – 3 ч., г – 6 ч.

При модифицировании поверхность полимера и включения стекловолокна покрываются тонкой кальций-фосфатной пленкой, толщина которой увеличивается с ростом времени модифицирования (рис. 1, б–г). При максимальном времени модифицирования толщина покрытия составляет до 140 ± 10 нм, что соответствует скорости напыления 23 нм/час.

В покрытии по результатам элементного анализа присутствует Са и Р с соотношения Са/Р равным 2,27.

Заключение. Показано, что ВЧ-магнетронное распыление ГАП мишени может быть использовано для модифицирования поверхности композита ПЭЭК-СВ путем формирования ультратонких кальций-фосфатных покрытий с соотношения Са/Р равным 2,27 и толщиной до 140 ± 10 нм. При этом с помощью ВЧ-магнетронного распыления, варьируя режимы распыления (состав мишени, время, мощность, рабочий газ), можно контролировать физические и химические свойства формируемых биоактивных покрытий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Berretta S., Evans K.E., Ghita O. Processability of PEEK, a new polymer for High Temperature Laser Sintering (HT-LS) // Eur. Polym. J. Elsevier Ltd. – 2015. – Vol. 68. – P. 243–266.
2. Vaezi M. et al. molecules Characterization of New PEEK/HA Composites with 3D HA Network Fabricated by Extrusion Freeforming // mdpi.com. MDPI AG. – 2016. – Vol. 21., № 6. – 687 p.
3. Milazzo M. et al. REVIEW www.afm-journal.de Additive Manufacturing Approaches for Hydroxyapatite-Reinforced Composites // Wiley Online Libr. Wiley-VCH Verlag. – 2019. – Vol. 29., № 35. – P. 1903055.
4. STORRIE H., STUPP S. Cellular response to zinc-containing organoapatite: An in vitro study of proliferation, alkaline phosphatase activity and biomineralization // Biomaterials. Elsevier BV. – 2005. – Vol. 26, № 27. – P. 5492–5499.
5. Biedrzycka A., Skwarek E., Urban M. Hydroxyapatite with magnetic core: Synthesis methods, properties, adsorption and medical applications // Adv. Colloid Interface Sci. Elsevier BV. – 2021. – Vol. 291. – P. 102401.
6. Du M. et al. Recent advances in biomedical engineering of nano-hydroxyapatite including dentistry, cancer treatment and bone repair // Compos. Part B Eng. Elsevier BV. – 2021. – Vol. 215. – P. 108790.
7. Roy S. Functionally graded coatings on biomaterials: a critical review // Materials Today Chemistry. Elsevier Ltd. – 2020. – Vol. 18. – P. 100375.
8. Tverdokhlebov S.I. et al. Research of the surface properties of the thermoplastic copolymer of vinylidene fluoride and tetrafluoroethylene modified with radio-frequency magnetron sputtering for medical application // Appl. Surf. Sci. Elsevier B.V. – 2012. – Vol. 263. – P. 187–194.
9. Hussain S. et al. The Surface Characterisation of Polyetheretherketone (PEEK) Modified via the Direct Sputter Deposition of Calcium Phosphate Thin Films // Coatings. MDPI AG. – 2020. – Vol. 10., № 11. – P. 1088.
10. Юркина В.А., Батрагин А.В., Клименов В.А. Отработка технологии трехмерной печати полимерным композиционнымматериалом и исследование свойств после воздействия космических факторов // Междисциплинарные проблемы аддитивных технологий: сборник тезисов V Всероссийского научного семинара, 5-6 декабря 2019, Томск. — Томск : Изд-во ТПУ, 2019. – С. 102-103.